

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3724709 A1

② Aktenzeichen: P 37 24 709.3  
② Anmeldetag: 25. 7. 87  
④ Offenlegungstag: 2. 2. 89

⑤ Int. Cl. 4:  
C08F 6/10  
// C08F 6/16,6/24

C08F 20/06'  
(8)

DE 3724709 A1

⑦ Anmelder:  
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,  
DE

⑦a Vertreter:  
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

⑦b Erfinder:  
Chmellr, Miroslav, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

A1, J, 7

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten mit niedrigem Restmonomergehalt

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten mit geringem Restmonomergehalt durch nachträgliche Behandlung des Polymerisats in Pulverform, in Form eines Gels oder in Form einer Polymerisationslösung durch Behandlung mit einer mit der Doppelbindung des Restmonomeren reagierenden Verbindung bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 50 bis 150°C. Die mit der Doppelbindung des Restmonomeren reaktionsfähige Verbindung kann im festen oder gelösten Zustand eingesetzt werden. Als solche Verbindungen sind Stickstoffverbindungen wie Ammoniak, Ammoniumsalze, Alkylamine und/oder deren Salze, Hydroxylamin und/oder dessen Salze oder Verbindungen mit acidem Wasserstoff wie Acetessigsäureester oder Malonsäureester geeignet.

DE 3724709 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Homo- oder Copolymerisaten mit niedrigem Restmonomergehalt durch Behandlung mit mindestens einer mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man das Homo- oder Copolymerisat in gequollener Form als Gel oder in Form einer Lösung mit einer mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung, die stickstoffhaltig ist wie z. B. Ammoniak, Ammoniumsalze, Alkylamine und/oder deren Salze, Hydroxylamin, und/oder dessen Salze, Hydrazin und/oder dessen Salze, oder mit einer Verbindung, die ein aktives Wasserstoffatom, wie Halogenwasserstoffe, Acetessigsäureester oder Malonsäureester oder mit einer bromhaltigen Verbindung, die eine Bromanlagerung an die Doppelbindung ermöglicht, wie z. B. Bromsuccinimid, Pyridiniumbromid oder Dioxanperbromid, oder mit einer Verbindung, die die Doppelbindung oxidieren kann, wie z. B. Permanganate, Bichromate, Chromate, Selen-dioxid oder Ozon, behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähige Verbindung im festen oder gelösten Zustand eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymergel mit einem Wassergehalt von 20 bis 90, bevorzugt 50 bis 75 Gew.-% eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähige Verbindung auf das Polymergel aufgetragen oder aufgesprüht und das behandelte Polymergel anschließend bei erhöhter Temperatur wenigstens teilweise getrocknet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Polymerisationslösung mit einem Wassergehalt von 20 bis 95%, bevorzugt 50 bis 90%-ig eingesetzt wird und diese Polymerisationslösung anschließend bei erhöhter Temperatur ggfs. wenigstens teilweise entwässert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähige Verbindung zur Polymerlösung gegeben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Homo- oder Copolymerisat bei Temperaturen von 50 bis 150°C, vorzugsweise bei 80 bis 120°C für eine Zeit von 10 bis 180, vorzugsweise 20 bis 120 min, ggfs. unter Vakuum, behandelt.
8. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserquellbaren Homo- oder Copolymerisaten mit niedrigem Restmonomergehalt durch Behandlung mit mindestens einer mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige, teilweise oder vollständig getrocknete Polymerisat mit der Lösung einer mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung, die stickstoffhaltig ist wie z. B. Ammoniak, Ammoniumsalze, Alkylamine und/oder deren Salze, Hydroxylamin und/oder dessen Salze oder mit einer Verbindung, die ein aktives Wasserstoffatom enthält, wie Halogenwasserstoffe, Acetessigsäureester oder Malonsäureester, oder mit einer bromhaltigen Verbindung, die eine Bromanlagerung an die Doppelbindung ermöglicht, wie z. B. Bromsuccinimid, Pyridiniumbromid oder Dioxanperbromid, oder mit einer Verbindung, die die Doppelbindung oxidieren kann, wie z. B. Permanganate, Bichromate, Chromate, Selen-dioxid oder Ozon oder einer schwefelhaltigen Verbindung mit reduzierender Wirkung, wie Alkali- oder Ammoniumsulfite, -hydrogensulfite und -disulfite oder einer Mercaptoverbindung, unter Aufquellung oder mindestens teilweisen Auflösung des Polymerisats behandelt wird, worauf das entstandene Polymergel oder die entstandene Polymerlösung anschließend bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.
9. Verfahren nach der Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Polymerisat in die Lösung der mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung, ggfs. unter Rühren, eingebracht wird oder die Lösung der mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung auf das pulverförmige Polymerisat aufgesprüht oder aufgegossen wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Quellmittel oder Lösemittel für Polymerisat und mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung Wasser allein oder ein Gemisch von Wasser mit polaren, wassermischbaren organischen Lösungsmitteln wie z. B. Alkohole, vorzugsweise Ethanol, Methanol, Isopropanol, oder Ketone, vorzugsweise Aceton oder Methyl-ethylketon, sowie Tetrahydrofuran, Dioxan, Glycerin oder Glykole oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Quell- oder Lösemittel, welches ein organisches Lösungsmittel enthält, einen Wassergehalt von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Ammoniumsalze Salze von anorganischen oder organischen Säuren, z. B. Chloride, Sulfate, Nitrate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydrogensulfate, Acetate oder Formiate eingesetzt werden.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit niedrigem Restmonomergehalt. Bei der Herstellung von niedermolekularen wasserlöslichen sowie hochmolekularen wasserlöslichen oder wasserquellbaren (d. h. teilvernetzten) Polymerisaten und Mischpolymerisaten zeigt sich, daß eine vollständige Umwandlung der Monomeren — vor allem der Monomeren auf Acrylsäurebasis — nicht möglich ist. Im technischen Maßstab werden üblicherweise Restmonomergehalte von mindestens 0,5 oder sogar 1,0% und mehr als freies Monomeres im Polymerisat beobachtet.

Die Toxizität der im Polymerisat verbleibenden Monomeren ist allgemein bekannt, es wäre daher ein Verfah-

ren zur Herstellung von Polymerisaten und Mischpolymerisaten, die praktisch monomerfrei sind, sehr zweckmäßig. Da es bisher nicht möglich war, ein Polymerisationsverfahren so zu führen, daß praktisch keine Restmonomeren mehr verbleiben, wurde bereits versucht, die toxischen Restmonomeren durch Umwandlung in ihre unschädlichen Derivate aus dem Polymerisat zu entfernen. So wurden in den DE-AS 10 70 377 und US-PS 29 60 486 die wäßrigen Lösungen von hochmolekularen Acrylamidpolymerisaten mit Natriumsulfitlösung vermischt und bei 80 bis 120°C getrocknet. Dadurch wurde der Restmonomergehalt bis auf 0,01 Gew.-% herabgesetzt. Jedoch setzen die Verfahren zur Restmonomerverminderung gemäß US-PS 29 60 486 oder DE-PS 10 70 377 eine Verarbeitung des Polymerisats in sehr verdünnter (2- bis 3%iger) Polymerlösung voraus, was unwirtschaftlich ist. Daher wurden diese Methoden in der Praxis kaum angewandt.

Eine direkte Beseitigung von Monomeren aus dem Polyacrylamidgel durch Erwärmung des Gels auf 80 bis 150°C wurde in der US-PS 41 32 844 und durch Methanol- oder Methanol/Wasser-Extraktion in den JP-PS 53/51 289 und JP-PS 50/1 36 382 beschrieben, wobei Restmonomergehalte bis zu 0,04 Gew.-% erreicht wurden.

Zur Zeit werden Homo- und Copolymerisate von Acrylamid meistens in einem wäßrigen Medium hergestellt, wobei das Polymerisat entweder als W/O-Suspension (Wasser in Öl) oder als Polymergel mit 40 bis 80 Gew.-% Wasser mit einem bestimmten Restgehalt an freien Monomeren anfällt. Die Behandlung von Polymergel mit wäßriger Lösung von Natriumbisulfit oder -metabisulfit wurde in der US-PS 37 55 280 und mit einem festen Alkalisulfit in der EP-PS 01 75 554 beschrieben, wobei Restmonomergehalte von 0,03 bis 0,3 Gew.-% erhalten wurden. Zum gleichen Zweck wurden in der JP-PS 56/1 03 207 ebenfalls Bisulfite, Sulfite und Pyrosulfite verwendet. Auch gasförmiges Schwefeldioxid wurde zur Herabsetzung der Acrylamidkonzentration in einem Emulsionspolymerisat bereits benutzt (US-PS 37 80 006).

Die vorstehend beschriebenen Methoden ermöglichen zwar eine erhebliche Reduzierung der Restmonomeren, sind jedoch mit einigen Nachteilen verbunden, wie z. B. die Geruchsbelästigung durch frei werdendes Schwefeldioxid, Korrosion der Anlage durch Schwefeldioxidfolgeprodukte (z. B. schweflige Säure und Schwefelsäure sowie deren Salze im sauren Medium).

Weitere Methoden zur Restmonomergehaltsverminderung sind bei den O/W-Emulsionspolymerisaten (Öl in Wasser) der wasserunlöslichen Polymerisate beschrieben. So wurde z. B. in der US-PS 45 29 753 der Monomergehalt im Polybutadien-styrol-latex durch Zusatz von tert-Butyl-hydroperoxid und Natriummabisulfit herabgesetzt, in der JP-PS 55/1 51 015 und der DE-PS 29 19 096 wurde eine Verminderung des Ethylacrylatrestgehalts von 0,43 bis auf 0,065 Gew.-% durch Zusatz von Ethanolamin erzielt oder das Monomere wurde mit Wasserdampfdistillation (EP-PS 0 02 860, CS-PS 2 10 100) oder azeotrop (US-PS 44 14 063) entfernt. Auch energiereiche Strahlung (1 bis 5 Mrad) wurde zur Herabsetzung des Restmonomergehalts bei Herstellung der harten Kontaktlinsen auf Basis Siloxanpolymeren (GB-PS 21 13 694) oder bei der PVC-Herstellung (US-PS 45 85 808) angewandt.

Die Entfernung von Restmonomeren bis auf 0,4 Gew.-% aus einer Polymeremulsion durch katalytische Hydrierung wurde in der US-PS 43 75 529 beschrieben.

Aufgabe der Erfindung ist es, auf wirtschaftliche Weise den Restmonomergehalt in wasserlöslichen oder wasserquehbaren Homo- oder Copolymerisaten zu verringern.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 und Anspruch 8 gelöst.

Erfindungsgemäß wird die Verminderung des Restmonomergehalts bei den nach üblichen Polymerisationsverfahren hergestellten Polymerisaten, wobei Umsätze üblicherweise bis zu maximal von 98 bis 99,8% erreicht werden, durch eine nachträgliche Behandlung des Polymerisats mit einer Verbindung erreicht, die durch eine Reaktion mit der Doppelbindung des Monomeren dieses in eine unschädliche, gesättigte Verbindung umwandelt.

Die erfindungsgemäße Verringerung des Restmonomergehalts kann auf zweierlei Weise erzielt werden:

A. Das bei der Polymerisatherstellung entstandene Polymergel (oder eine Polymerlösung bei niedrig- und mittelmolekularen Produkten) wird mit der Lösung der mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung in Berührung gebracht, bevorzugt durch Besprühen des Polymergels mit der Lösung, oder aber durch einfaches Vermischen der Lösung des Polymerisats. Es kann aber auch die mit der Doppelbindung des Monomeren reagierende Verbindung im festen Zustand dem Polymergel oder der Polymerlösung zugegeben werden. Das Polymergel oder die Polymerlösung wird dann bei einer erhöhten Temperatur von 50 bis 150°C, bevorzugt bei 80 bis 120°C behandelt, wobei das Polymergel gleichzeitig teilweise oder vollständig getrocknet wird, und die Polymerlösung eingedickt werden kann, oder unter Rückfluß ihre ursprüngliche Konzentration beibehält. Die Behandlungsdauer beträgt 10 bis 180, vorzugsweise 20 bis 120 min.

B. Gemäß einer zweiten Variante kann auch der Restmonomergehalt bei den schon teilweise oder vollständig getrockneten, pulverartigen Endprodukten noch nachträglich gesenkt werden, ohne daß man hierzu auf die aus dem Stand der Technik bekannten Extraktionsverfahren zurückgreifen muß, die meistens unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden müssen. Nach dieser zweiten Variante wird das pulverförmige monomerhaltige Polymerisat mit der wäßrigen Lösung der mit der Doppelbindung des Monomeren reaktionsfähigen Verbindung in Berührung gebracht und danach oder gleichzeitig bei 60 bis 130°C, bevorzugt 80 bis 120°C im Vakuum oder unter Normaldruck wenigstens teilweise getrocknet.

Bei dieser Verfahrensweise wird bevorzugt das pulverförmige, voll- oder teilgetrocknete Polymerisat in die wäßrige Lösung des mit der Doppelbindung des Monomeren reagierenden Stoffes, ggfs. unter Rühren eingebracht oder umgekehrt wird die wäßrige Lösung des Zusatzstoffes auf das pulverige Polymerisat aufgesprüht oder unter Rühren aufgegossen.

Als Verbindungen, die mit der Doppelbindung des Monomeren gemäß beiden Verfahrensvarianten reagieren können, sind verschiedene Verbindungen, die Stickstoff enthalten wie z. B. Ammoniak, Ammoniumsalze, wie Hydrogencarbonat, Sulfat und Hydrogensulfat, Chlorid, Alkylamine und/oder ihre Salze, wie Chloride und Hydrogensulfate, Hydroxylamin und/oder seine Salze wie Hydrochlorid, Sulfat, Hydrazin und/oder dessen Salze, ferner Verbindungen mit aktivem Wasserstoffatom wie Halogenwasserstoffe, Acetessigsäureester, Malonsäuremono- und -diester oder mit einer bromhaltigen Verbindung, die eine Bromanlagerung an die Doppelbindung ermöglicht, wie z. B. Bromsuccinimid, Pyridiniumbromid oder Dioxanperbromid, oder mit einer Verbindung, die die Doppelbindung oxidieren kann, wie z. B. Permanganate, Bichromate, Chromate, Selenioxyd oder Ozon geeignet, die ebenfalls mit dem Restmonomeren reagieren können.

Für die zweite Verfahrensweise sind auch schwefelhaltige Verbindungen mit reduzierender Wirkung, wie Alkalisulfite, -hydrogensulfite oder -disulfite, oder Mercaptoverbindungen geeignet.

Die an sich bekannten Additionsreaktionen der vorstehend genannten Verbindungen an die Doppelbindung verlaufen bei üblichen Bedingungen der chemischen Reaktionen (meistens in der Lösung) bis zu einem Umsatz von 75 bis 95%. Es war daher überraschend und nicht zu erwarten, daß solche Reaktionen auch bei einer Konzentration der doppelbindungshaltigen Komponente von weniger als 2,0 bzw. 0,2 Gew.-% zu einem vernünftigen Umsatz verlaufen wird, noch dazu, wenn diese Reaktionskomponente im festen Polymerkörper eingeschlossen ist. Im aufgequollenen Zustand erniedrigt sich die Konzentration des Restmonomeren, entsprechend dem Quellungsgrad noch weiter, so daß sogar noch niedrigere Konzentrationen an Restmonomer als Reaktionskomponente vorliegen.

Bei stark quellfähigen wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisaten kann der Quellungsgrad durch den Zusatz von polaren wasser-mischbaren organischen Lösungsmitteln wie z. B. Alkoholen, bevorzugt Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ketonen, bevorzugt Aceton oder Methyläthylketon, weiterhin von Tetrahydrofuran, Dioxan, Glycerin oder Glykolen, ähnlich wie in der DE-PS 31 41 098 aufgeführt, im bestimmten Maße begrenzt werden.

Mit den verschiedenen Zusatzstoffen wurde in Abhängigkeit von ihrer Menge eine Verminderung des Restmonomergehaltes bis um das Zehnfache, bezogen auf die ursprünglichen Restmonomerkonzentrationen im Polymerisat, direkt nach der Herstellung, erreicht. Die Zusatzstoffe, die mit der Doppelbindung des Restmonomeren reagieren, werden in einer Menge von 0,1 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 5, insbesondere von 0,12 bis 2 Gew.-%, bezogen auf wasserfreies Polymer eingesetzt.

#### Beispiel 1

##### Herstellung eines vernetzten synthetischen Polymerisates

In einem Polymerisationsgefäß wurden 328 g Acrylsäure, 2,6 g N,N'-Methylenbisacrylamid in 980 g Wasser gelöst und mit 127,5 g Natriumhydrogencarbonat auf pH = 4,0 eingestellt. Bei normaler Temperatur wurden die Komponenten des Katalysatorsystems (0,36 g Azobisisamidinpropandihydrochlorid, 0,73 g Kaliumpersulfat, 1,34 g Natriumpyrosulfit und 0,06 g Eisen(II)gluconat), gelöst in 120 ml Wasser, zugegeben, wobei adiabatische Polymerisation erfolgt. Das entstandene Polymergel wurde zerkleinert, mit wäßriger Lösung von  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  besprüht und bei 100 bis 110°C getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Restmonomergehalt im Endprodukt bei der Behandlung des Polymergels mit wäßriger Lösung von  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$

Zusatzstoffmenge (Gew.-%)	Polymergel hergestellt im Labor Restmonomergehalt	Technikum Restmonomergehalt Gew.-%
0	0,22	0,42
0,2	—	0,078
0,5	0,091	0,067
1,0	—	0,034
1,5	0,035	—
2,0	—	<0,010

Im Technikumsmaßstab wurde der o. g. Ansatz 100fach vergrößert.

#### Beispiel 2

##### Herstellung eines vernetzten synthetischen Copolymerisates

In einem Polymerisationsgefäß wurden 320 g Acrylsäure und 3,75 g N,N'-Methylenbisacrylamid in 862 g Wasser gelöst und mit 100 g Natriumhydrogencarbonat auf pH = 4,4 neutralisiert. Bei normaler Temperatur wurden in die einzelnen Komponenten des Katalysatorsystems (0,6 g Azobisisamidinpropandihydrochlorid, 1,2 g Natriumpyrosulfit und 0,6 g Kaliumpersulfat), gelöst in 150 g Wasser, zudosiert. Die Polymerisation erfolgt praktisch adiabatisch. Das entstandene Polymergel wurde zerkleinert, getrocknet und gemahlen. Der Restmonomergehalt betrug 0,3 Gew.-%. Das Polymerisat (20 g) wurde mit der wäßrigen Lösung des Zusatzstoffes ver-

mischt und anschließend bei 120°C getrocknet. Der verwendete Zusatzstoff und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Zusatzstoff (Gew.-%)	Wassermenge bez. auf Poly- merisat (Gew.-%)	Restmonomer- gehalt (Gew.-%)
Ausgangsprodukt	—	0,30
NH <sub>2</sub> OH.HCl	1,0	0,0040
NH <sub>2</sub> OH.HCl	1,0	0,0080

Die verwendeten Zusatzstoff- und Wassermengen (in Gew.-%) sind auf das wasserfreie Polymerisat bezogen.

Beispiel 3

Gemäß Beispiel 2 wurde ein Polymerisat hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß die Polymerisation bei einem pH = 5,6 durchgeführt wurde. Das getrocknete und gemahlene Produkt hatte einen Restmonomergehalt von 0,21 Gew.-%. Das Polymerisat (40 g) wurde mit der wäßrigen Lösung des Zusatzstoffes vermischt und anschließend bei 120°C getrocknet. Die verwendeten Zusatzstoff- und Wassermengen, in Gew.-% bezogen auf den wasserfreien Ausgangsstoff, sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Zusatzstoff	Gew.-%	Wassermenge bez. auf Polymerisat (Gew.-%)	Restmonomergehalt (Gew.-%)
Ausgangsprodukt	—	—	0,210
t-Butylamin	5,0	150	0,067
Acetessigsäuremethylester	5,0	150	0,081
Malonsäurediethylester	5,0	150	0,13
Quecksilberdiacetat	5,0	150	0,035
Ammoniumhydrogencarbonat	2,0	500	0,033
Ammoniumhydrogencarbonat	5,0	500	0,026

Beispiel 4

Das gemäß Beispiel 2 hergestellte nicht vollständig getrocknete (8,5 Gew.-% Wassergehalt) und gemahlene Polymerisat mit einem Restmonomergehalt von 0,3 Gew.-% wurde mit der wäßrigen Lösung von Natriumdisulfit vermischt und anschließend bei 120°C getrocknet, unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 2. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Zusatzstoff	Gew.-%	Wassermenge bez. auf Polymerisat (Gew.-%)	Restmonomergehalt (Gew.-%)
Ausgangsprodukt	—	—	0,30
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	300	0,0160
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	150	0,0043
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	50	0,0041
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,0	50	0,0080
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,0	300	0,0030
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,0	50	0,0040

Die verwendeten Natriumdisulfit- und Wassermengen (in Gew.-%) sind auf das wasserfreie Polymerisat bezogen.

Vergleich

Das nach Beispiel 1 hergestellte Polymergel wurde zerkleinert und gemäß US-PS 37 55 280 mit wäßriger Lösung von Natriumdisulfit besprüht und anschließend bei 100 bis 110°C getrocknet. Die Ergebnisse sind in

Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Polymerherstellung erfolgte im Labor und in größerem Maßstab im Technikum genauso wie in Beispiel 1.

Tabelle 5

	Zusatzstoffmenge (Gew.-%)	Polymergel hergestellt im Labor Restmonomergehalt	Technikum Restmonomergehalt Gew.-%
5			
10	0	0,22	0,42
	0,5	0,15	0,21
	1,0	0,13	0,15
15	1,5	0,075	0,078
	3,0	—	0,013

Beispiel 6.

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte und getrocknete Polymerisat mit einem Restmonomergehalt (Acrylsäure) von 0,42 Gew.-% wurde in eine ethanolhaltige wäßrige Hydroxylaminhydrochloridlösung eingestreut und anschließend bei 110°C getrocknet. Die Ergebnisse und die Ethanol/Wasser-Verhältnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

	NH <sub>2</sub> OHLHCl Gew.-%	Wassermenge Gew.-%	Ethanol Gew.-%	Restmonomergehalt Gew.-%
25				
30	1,0	90	10	0,04
	1,0	75	25	0,05
	1,0	50	50	0,14
35	Ausgangsprodukt	—	—	0,42

Die verwendeten Hydroxylamin-, Wasser- und Ethanolmengen beziehen sich auf das wasserfreie Polymerisat. Das gleiche Polymerisat wurde in eine wäßrige tetrahydrofuranhaltige (H<sub>2</sub>O/THF = 90/10) Hydroxylaminhydrochloridlösung eingestreut und danach getrocknet. Es wurde ein Restmonomergehalt von 0,045 Gew.-% erzielt.

Beispiel 7

Ein niedermolekulares Acrylsäure/Acrylamid-Copolymerisat 85/15 wurde als eine 40%ige wäßrige Lösung durch die mit einem Redox-System katalysierte Polymerisation hergestellt. Nach Beendigung der Polymerisation betrugen die Restmonomergehalte in der wäßrigen Polymerisationslösung 0,39 Gew.-% Acrylsäure und 0,06 Gew.-% Acrylamid. Bei einer Temperatur von 90°C wurden zu der Polymerlösung 3,0 g Hydroxylammoniumhydrochlorid in fester Form zugesetzt (0,5 Gew.-% Hydroxylaminhydrochlorid bezogen auf das Copolymerisat) und 2 Stunden bei 90 bis 95°C unter Rückflußkühlung nachbehandelt. Es wurde eine Senkung des Restmonomergehaltes auf 0,15 Gew.-% Acrylsäure und 0,02 Gew.-% Acrylamid erreicht.

Beispiel 8.

Ein hochmolekulares, wasserlösliches Acrylamid/Acrylsäure-Copolymerisat mit 85 Mol-% Acrylamid- und 15 Mol-% Acrylsäureanteil hat einen Restmonomergehalt von 0,23 Gew.-% Acrylamid und 0,01 Gew.-% Acrylsäure. Das Produkt (40 g) wurde mit 60 ml wäßriger Lösung von verschiedenen Zusatzstoffen vermischt und bei 100°C getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

Zusatzstoff	Restmonomergehalt			
	Gew.-%	verwendete Wassermenge Gew.-%	Acrylamid Gew.-%	Acrylsäure Gew.-%
Ammoniumsulfat	5	150	0,11	<0,010
Ammoniumnitrat	5	150	0,14	<0,010
Hydrazinsulfat	5	150	0,012	0,010
1,3 Propylendiamin	5	150	0,010	<0,010
Ethanolamin	5	150	0,10	<0,010
Diisopropylamin	5	150	0,21	0,010
Bromwasserstoff (47%ig in Wasser)	2,0	150	0,008	0,010
Jodwasserstoff (57%ig in Wasser)	2,0	150	0,20	0,012
Bromsuccinimid	0,5	150	0,16	0,012
Kaliumpermanganat	0,5	150	0,064	0,012
Ausgangsprodukt	—	—	0,23	0,012

Die Mengenangaben (Zusatzstoff und Wassermenge) beziehen sich auf das wasserfreie Acrylamid/Acrylsäure-Copolymerisat.

de3724709/pn

L8 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN  
ACCESSION NUMBER: 1989-040129 [06] WPINDEX  
DOC. NO. CPI: C1989-017500  
TITLE: Reducing residual monomer content of water sol. of  
swellable polymer - by treatment with cpd. reacting with  
double bond of monomer.  
DERWENT CLASS: A14  
INVENTOR(S): CHMEILIR, M; CHMELIR, M; LANDSCHEIDT, A  
PATENT ASSIGNEE(S): (CHFS) CHEM FAB STOCKHAUSEN & CIE; (CHFS) CHEM FAB  
STOCKHAUSEN GMBH  
COUNTRY COUNT: 2  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
→ DE 3724709	A	19890202	(198906) *		7		<--
US 4929717	A	19900529	(199025)				
DE 3724709	C2	19930805	(199331)		9	C08F006-10	<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 3724709	A	DE 1987-3724709	19870725
US 4929717	A	US 1988-222434	19880721
DE 3724709	C2	DE 1987-3724709	19870725

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1987-3724709 19870725

INT. PATENT CLASSIF.: C08F006-10

BASIC ABSTRACT:

DE 3724709 A UPAB: 19930923

Prodn. of water-soluble or water-swellable homo- or copolymers (I) with low residual monomer content involves treatment with cpd(s). (II) reacting with the double bond of the monomer (III). Either : (a) (I) as swollen gel or soln. is treated with (II) contg. N, e.g. NH<sub>3</sub>, ammonium salts, alkylamines and/or their salts, NH<sub>2</sub>OH and/or its salts, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and/or its salts, a cpd. contg. active H, e.g. H halide, acetoacetic ester or malonic ester, a cpd. contg. Br, which can add Br to the double bond, e.g. bromosuccinimide, pyridinium bromide or dioxane perbromide, or a cpd. which can oxidise the double bond, e.g. permanganates, bichromates, chromates, SeO<sub>2</sub> or O<sub>3</sub>; or (b) (partly) dried (I) powder is treated with a soln. of one of these cpds. or with a reducing S cpd., e.g. alkali or ammonium sulphites, hydrogen sulphide and disulphite or a mercapto cpd., when (I) swells or (partly) swells, after which the gel or soln. is dried at elevated temp..

The swelling agent or solvent for (I) and (II) is water, opt. mixed with polar, water-miscible organic solvents, e.g. alcohols (pref. EtOH, MeOH or i-PrOH), ketones (pref. acetone or MEK), THF, dioxane, glycerol and/or glycols, the water content being min. 10, pref. min. 25 and esp. min. 50%. The ammonium salts used are salts of inorg. or organic acids, e.g. chloride, sulphate, nitrate, carbonate, hydrogen carbonate, hydrogen sulphate, acetate or formate.

USE/ADVANTAGE - The residual (III) content can be reduced up to 10



fold by adding 0.1-10, pref. 0.1-5, esp. 0.12-2 wt.% (II) w.r.t. anhydrous (I). The technique is esp. useful for reducing the (III) content of (crosslinked) (I) based on acrylic acid.  
0/0

FILE SEGMENT: CPI  
FIELD AVAILABILITY: AB  
MANUAL CODES: CPI: A10-G01A